

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 09065851 A

(43) Date of publication of application: 11 . 03 . 97

(51) Int. Cl

A23L 1/226  
A23B 7/14  
A23L 1/272  
// A23L 1/337

(21) Application number: 07242369

(22) Date of filing: 29 . 08 . 95

(71) Applicant: TAKARA SHUZO CO LTD

(72) Inventor: YOSHIOKA TOKIKO  
KAWABE TATSUYA  
KIMIZUKA FUSAO  
MORITA HIDEO

(54) ACIDIC SEASONING

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an acidic seasoning capable of stably keeping the green color of a green vegetable food compared with conventional seasoning even under an acidic condition with low pH and exhibiting excellent taste and flavor by using an edible acidulant and a calcium agent as essential components and adjusting the content of the acidulant at or above a prescribed level.

SOLUTION: This seasoning contains an edible acidulant and a calcium agent. The content of the acidulant is  $\geq 1.5\%$ (W/V), preferably 1.5-6%(W/V) in terms of acetic

acid and the pH of the seasoning is adjusted to  $\leq 4.3$ , preferably 3.2-2.7. The acidulant is preferably a combination of acetic acid with phosphoric acid or adipic acid to attain high green color keeping effect, reduce the amount of the calcium agent and exhibit excellent taste and flavor. The calcium agent is preferably calcium carbonate from the viewpoint of versatility or calcium gluconate from the viewpoint of dissolution easiness and taste. The amount of the calcium agent is preferably 0.003-0.7%(W/V). The green color keeping effect is synergistically improved by using alum in combination with the above components.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-65851

(43)公開日 平成9年(1997)3月11日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
A 2 3 L	1/226		A 2 3 L 1/226	D
A 2 3 B	7/14	7417-4B	A 2 3 B 7/14	G
A 2 3 L	1/272		A 2 3 L 1/272	
// A 2 3 L	1/337		1/337	W

審査請求 未請求 請求項の数6 FD (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平7-242369	(71)出願人	591038141 寶酒造株式会社 京都府京都市伏見区竹中町609番地
(22)出願日	平成7年(1995)8月29日	(72)発明者	吉岡 時子 滋賀県大津市瀬田3丁目4番1号 宝酒造 株式会社中央研究所内
		(72)発明者	河辺 達也 滋賀県大津市瀬田3丁目4番1号 宝酒造 株式会社中央研究所内
		(72)発明者	君塚 房夫 滋賀県大津市瀬田3丁目4番1号 宝酒造 株式会社中央研究所内
		(74)代理人	弁理士 中本 宏 (外2名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 酸性調味料

(57)【要約】

【課題】 比較的低pHの酸性下でも従来品より緑色保持効果が優れ、かつ風味の優れた酸性調味料を提供する。

【解決手段】 食品用の酸味料及びカルシウム剤を含有し、酸味料の含量が酢酸換算で1.5% (w/v) 以上であるpH4.3以下の酸性調味料。該調味料は、更にミョウバンを含有していてもよい。これら酸性調味料を使用する緑色植物の酸味食品、あるいは緑色植物性食品の緑色保持方法。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 食品用の酸味料及びカルシウム剤を含有し、酸味料の含量が酢酸換算で1.5% (w/v) 以上であることを特徴とするpH4.3以下の酸性調味料。

【請求項2】 酸味料が酢酸、フマル酸、リン酸、リンゴ酸、アジピシン酸若しくはL-アスコルビン酸又はこれらを含む酸味料から選択される1以上の酸味料であることを特徴とする請求項1記載の酸性調味料。

【請求項3】 カルシウム剤が、炭酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グリセロリン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、水酸化カルシウム、乳酸カルシウム、パントテン酸カルシウム、第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム若しくは第三リン酸カルシウムのカルシウム塩類又はこれらを含むカルシウム剤から選択される1以上のカルシウム剤であることを特徴とする請求項1記載の酸性調味料。

【請求項4】 請求項1記載の酸性調味料に有効成分の一つとして更にミョウバンを加えてなることを特徴とする請求項1記載の酸性調味料。

【請求項5】 請求項1又は4記載の酸性調味料を使用することを特徴とする緑色植物の酸味食品。

【請求項6】 請求項1又は4記載の酸性調味料を使用することを特徴とする緑色植物性食品の緑色保持方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸性調味料に関し、更に詳しくは、酸味料とカルシウム剤を有効成分とする緑色保持効果のある、風味良好な酸性調味料に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、酸性調味料はその風味の良さで愛用されるが、緑色植物含有食品に使用するとその緑色が速く変色することが知られている。すなわち、pHが高い条件下では緑色の変化が促進されることになる。そのため、緑色植物の変色は、pHを上げることやブランチング処理、その他の種々の防止法が知られている。例えば、緑黄色野菜の加熱の際には食塩を加える方法〔サイエンス リポートヨコハマ ナショナル ユニバーシティ セクション1 (Sci. Rep. YokohamaNatl. Univ. Sect.1) 、第32~33頁(1985)〕、グリーンピース缶詰を製造する場合、水酸化カルシウムで、pHを8.3に調整する方法(米国特許第2989403号、同第2827382号、同第2875072号、同第2906628号及び同第2976257号各明細書)、更に、特開昭55-81542号公報では緑色野菜を食塩と共に酢酸ナトリウムと無機アルカリ剤を添加した塩蔵野菜食品の緑色保持方法(好ましいpHが5.5以上)、特公平2-21782号公報では緑色植物を低濃度のカルシウム塩の水溶液で処理する緑色植物の退色防止法が開示され(実施例pH5.3~8.4)、特

2

公平6-97943号公報では、酸性下、酢酸及び/又は酢酸ナトリウムを含む溶液(実測pH3.31~4.57)を付着させる果物の変色防止方法が示されている。しかし、これらの緑色保持方法では緑色保持に重点がおかれて、良好な風味についての検討は十分ではない。一方、酸性調味料では、風味の向上に主眼がおかれて、緑色保持効果については十分検討されていない。例えば、甘酢、土佐酢、蟹酢等の酸性調味料により調味された緑色植物性食品の緑色の保持は十分ではないという現状である。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 すなわち、一般的の酸性調味料に、従来の技術で示した食素材の緑色保持方法を組合せると低pHとなり、緑色保持効果が減少し、また、これらの保持方法が風味等を考慮していないため、食品としての風味の向上が期待できない。換言すると、酸性調味料で調味した食品には多量の酸が含まれ、これが風味の特徴となり、同時に変色を促す要因になるので、緑色保持を有する酸性調味料の要望が強いにもかかわらず、緑色保持効果を有する酸性調味料はいまだ得られていない。本発明者らは上記の課題に着目し、比較的低pHの酸性下でも従来品より緑色保持効果が優れ、かつ風味の優れた酸性調味料を提供することを本発明の目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すると、本発明は、食品用の酸味料及びカルシウム剤を含有し、酸味料の含量が酢酸換算で1.5% (w/v) 以上であることを特徴とするpH4.3以下の酸性調味料に関する。

【0005】 本発明者らは、調理加工の際及び調味加工後の、酸によって生じる緑色植物性食品の変色を防止する方法を、風味の良さも加味して種々検討した。その結果、酸味料とカルシウム剤を用いることにより酸性下でも変色防止に有効であり、緑色が好適に保持されることを見出した。以下、項目別に詳述する。

## 【0006】

## 【発明の実施の形態】

## 1. 酸味料

本発明で使用する酸味料は、酢酸、フマル酸、リン酸、リンゴ酸、アジピシン酸、L-アスコルビン酸又はこれらの酸を含むもので、例えば酢酸を含む醸造酢は好適な例である。これらの酸が好適であることを検討例1及び検討例2に示す。上記酸味料のうちどれを有効成分としても良いし、複数の酸味料を有効成分としても良い。ただし、緑色保持効果や溶解性、風味の点からは酢酸、及び酢酸を含むいくつかの酸味料であることが好ましい。更に、風味にとってマイナスであるカルシウム剤の量が少なくて済み、緑色保持効果が高く、風味も良い酸の組合せとしては、酢酸とリン酸又は酢酸とアジピシン酸がより

40

50

好みしい。

【0007】〔検討例1〕食品に使用できる酢酸、フマル酸、リン酸、リンゴ酸、アジピン酸、L-アスコルビン酸、L-酒石酸、コハク酸、乳酸、クエン酸、グルコン酸の11種類の酸味料を、各々のpHが3.0になるように蒸留水に溶かした溶液を調製した。次に、市販乾燥ワカメ20gに蒸留水250mlを加えて30分室温に放置した。更にエタノールを750ml加えて1時間おいた後、ろ紙でろ過し、ろ液920mlを得た(ワカ\*

表

【表1】

1

	ΔE (L a b)
酢酸	1. 96
フマル酸	2. 38
リン酸	2. 50
リンゴ酸	2. 58
アジピン酸	1. 73
L-アスコルビン酸	2. 79
L-酒石酸	2. 54
コハク酸	2. 66
乳酸	3. 01
クエン酸	3. 06
グルコン酸	3. 27

【0009】この結果、酸味料はいずれも緑色色素の変色を促すが、この変色の速さは酸味料によって異なり、酢酸、フマル酸、リン酸及びアジピン酸等は、他の酸に比べて変色が遅いことがわかった。

【0010】〔検討例2〕次に、検討例1の酸と緑色保持のために用いるカルシウム剤との量関係を検討した。

各種の酸を表2に示した濃度に調製した。このときの酸※

※の水溶液のpHは2.10~2.80になった。次いで、これらの酸の水溶液に炭酸カルシウムを表1に示した量溶解させ、pHを3.00に調製した。こうして得た調製液の緑色保持効果を測定した。

【0011】

【表2】

表 2

	酸濃度(%)	炭酸Ca(mg%)	ΔE
酢酸	5	182	1. 13
フマル酸	0.4	127	1. 25
リン酸	0.05	35	1. 57
リンゴ酸	1	118	1. 79
アジピン酸	1	7.3	1. 45
L-アスコルビン酸	3	52	1. 85
L-酒石酸	0.5	109	2. 03
コハク酸	3	91	2. 10
乳酸	1	98	2. 15
クエン酸	1	153	2. 24
グルコン酸	5	309	2. 62

【0012】表2に示したように緑色色素の変色度はpHが同じであっても溶液の組成によって異なった。ま

た、カルシウム濃度と変色度との間にも相関はなかつた。更に、表1の酸のみの調製液よりも、表2のカルシ

ウムを加えた調製液の方がワカメ抽出液の色差値は小さかった。また、その中で酢酸と炭酸カルシウムを配合した調製液を加えた時、色差値は最も小さかった。

【0013】これらのことから、酸味料と炭酸カルシウムがワカメの変色を緩和し、酸味料として酢酸を用いたとき最も効果が高いこともわかった。更に、炭酸カルシウムとの組合せにおいて緑色保持効果の高い酸味料は、酢酸、フマル酸、リン酸、リンゴ酸、アジピン酸及びL-アスコルビン酸であった。また、緑色保持効果が高く、カルシウム剤の使用量が少なくて、かつ、風味の良い酸味料として、官能検査より酢酸とリン酸、酢酸とアジピン酸の組合せがより好適であることも判明した。

#### 【0014】2. カルシウム剤

次に、本発明で使用するカルシウム剤は、炭酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グリセロリン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、水酸化カルシウム、乳酸カルシウム、パントテン酸カルシウム、第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウムのカルシウム塩類又はこれらを含むもの、例えば魚骨粉、牛骨粉、卵殻等で食品に使用できるもの、及び天然ミネラル水といった様なカルシウムイオンを含む溶液等をいう。これらのうちいずれを有効成分としても良く、また複数のカルシウム剤を有効成分としても良い。この際、汎用性のあるものをと考えるならば炭酸カルシウム、溶けやすく風味も良く、更に使用基準もないものというとグルコン酸カルシウム、天然志向を重んじるならば魚骨粉、牛骨粉、卵殻等を選ぶのが望ましい。カルシウム剤が他の塩と比較して、緑色保持剤の成分として優れていることが検討例3に示される。

【0015】【検討例3】酢酸4.2gに、炭酸カルシウム、クエン酸カルシウム、グリセロリン酸カルシウム、グルコン酸カルシウム、水酸化カルシウム、第一リン酸カルシウム、第二リン酸カルシウム、第三リン酸カルシウムを、各々いくつかのpHになるように所定量加え、更に全量が100mlとなるように蒸留水を加えて、カルシウム剤含有酢酸溶液を調製した。同様に酢酸4.2gに炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウムを加えて全量を100mlとし、炭酸ナトリウム含有酢酸溶液、炭酸マグネシウム含有酢酸溶液を調製した。実験例1のワカメ抽出液2mlに、各調製液1mlを加え、30分後にSMカラーコンピューター：SM-4（スガ試験器株式会社製）で反射光を測定し、色差値ΔE(Lab)を求めた。その中の炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム及び第一リン酸カルシウムについての結果を図1に示す。すなわち、図1は各種塩における緑色保持(ΔE)とpHとの関係を示す図である。炭酸ナトリウム含有酢酸溶液、炭酸マグネシウム含有酢酸溶液の色差値ΔE(Lab)は、ほぼ等しい値となった。また、すべてのカルシウム剤含有酢酸溶液の色差値ΔE(Lab)は、炭酸ナトリウム含有酢酸溶液、炭酸マグネシウム含有酢酸溶液

の色差値ΔE(Lab)よりも小さかった。

【0016】以上の結果から、酸味料とカルシウム剤を成分とする溶液が緑色保持効果を持つことがわかった。また、対照の炭酸ナトリウム区ではpH3.2程度になると緑色がほとんど退色する(ΔEで2.5以上)が、本発明の炭酸カルシウム区ではかなり緑色が保持されることがわかった。また、ワカメのテクスチャーにおいて、炭酸カルシウム区の方が炭酸ナトリウム区より好ましかった。

#### 10 【0017】3. 低pHでの本発明の効果

本発明において、低pHとは4.3以下を意味する。すなわち、前記検討例3中の図1よりpH4.3以下で本発明の緑色保持効果がみられるが、特に通常変色の著しいpH3.2~2.7でも緑色が好適に保持されることが見出された。また、pH3.0以下の低pHでは、同じカルシウム塩でも炭酸カルシウムより例えば第1リン酸カルシウムの方が緑色保持効果が高く好ましいことも見出された。

#### 【0018】4. ミョウバンの相乗効果

20 更に検討を加えた結果、上記酸性調味料中にミョウバンを併用することによって緑色保持効果が相乗的に高まることも見出し、この場合、併用するカルシウム剤の使用量を減少できることもわかった。本発明で使用するミョウバンは、ミョウバン、焼きミョウバン、アンモニウムミョウバン、焼きアンモニウムミョウバン等が好適であるがこれらに限定されない。ミョウバンとの併用による緑色保持効果は大きいのでカルシウム剤、酸味料の種類は食品用のものであればよいが、特に前記例示の酸味料、カルシウム剤との併用が好ましい。

#### 30 【0019】5. 酸性調味料

本発明の酸性調味料とは、上記酸味料とカルシウム剤を含有したもので、必要に応じてミョウバンを加えてもよい。酸性調味料中の酸味料含量は、酢酸換算で酸性調味料当り1.5% (w/v) 以上であり、好ましくは1.5~12% (w/v)、実際の使用しやすさからは二杯酢、三杯酢、甘酢、土佐酢、蟹酢、蓼酢、ポン酢、米酢又はドレッシング等の例から、1.5~6% (w/v) である。カルシウム剤は酸味料の含量によって異なるが、カルシウムとして0.003% (w/v) 以上、好ましくは緑色保持及び風味の点から0.003~0.7% (w/v) となる。ミョウバンを併用する場合は、500mg% (w/v) 以下、溶解性を考慮すると300mg% (w/v) までのミョウバン含量とすることが適当である。上記酸性調味料に必要に応じて塩、醤油、砂糖、清酒、みりん、老酒、発酵調味料又は食用油等の他の調味料を適宜加えてpH4.3以下の本発明の酸性調味料としてもよく、また、本発明の酸性調味料と前記他の調味料を併用する場合にはpH4.3を越えてよい。

#### 40 50 【0020】6. 原料食品及び使用食品

本発明の対象材料となる緑色植物とは、ほうれん草、ピーマン、きゅうり若しくはキャベツ等の野菜類、いんげん等の豆類、又はコンブ、ワカメ、モズク等の海藻類といった緑色色素を含む食品をいい、これらについて、本発明の酸性調味料を使用した酸味食品の例としては酢のもの、野菜の酢漬け等がある。

#### 【0021】7. 従来技術との比較

次に、従来技術の特公平2-21782号についての実験を検討例4に、特公平6-97943号についての実験を検討例5に示す。

【0022】〔検討例4〕水戻しわかめ10gを、市販醸造酢(酢酸4.2%)20gに30分浸漬し、醸造酢で調味したわかめを得た(対照品)。同様にして、水戻しわかめ10gを、市販醸造酢20gに塩化カルシウムを440mg溶解させた液に30分浸漬させ、調味わかめを得た(試験品)。対照品と試験品とのわかめの色を観察した。その結果、対照品の方が試験品よりもわかめの緑色が保持されていること、すなわち酸味料の共存下では塩化カルシウムは緑色保持にマイナスの効果を有することが確認できた。

【0023】〔検討例5〕まず、酢酸0.5g(1.0重量%)、乳酸カルシウム177mgを水に溶解した50gの水溶液(A)、及び酢酸0.5g、炭酸カルシウム28.7mgを水に溶解した50gの水溶液(B)を調製した。次に、検討例1の実験方法に従って、ワカメ抽出液2mlに、各調製液1mlを加え、30分後にSMカラーコンピューター:SM-4(スガ試験器株式会社製)で反射光を測定し、ハンター色差式を用いてワカメ抽出液を対照とする色差値ΔE(Lab)を求めた。その結果、A液(特公平6-97943号)ではΔE(Lab)が3.56であったのに対し、B液(本発明)では2.19と明らかに緑色保持効果が優れていた。同様に、酢酸0.25g(0.5重量%)の系でもΔE(Lab)がA液では3.27であったのに対し、B液では2.19と明らかに緑色保持効果が優れていた。

#### 【0024】

【実施例】以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例には限定されない。

#### 【0025】実施例1

酢酸4.2gに、①炭酸カルシウムを約160mg、又は②ミョウバン100mg、又は③炭酸カルシウム約160mgとミョウバン100mg加え、更に蒸留水を加えて各々全量を100mlとした(炭酸カルシウム調製液、ミョウバン調製液、炭酸カルシウム+ミョウバン調製液)。なおこのとき、ミョウバン調製液のpHは2.40、炭酸カルシウム調製液、炭酸カルシウム+ミョウバン調製液各調製液のpHはいずれも2.74であつ\*

\*た。実験例1のワカメ抽出液2mlに、蒸留水、4.2%(w/v)酢酸水溶液、上記①~③の各調製液1mlを加え、30分後にSMカラーコンピューター:SM-4(スガ試験器株式会社製)で反射光を測定し、色差値ΔE(Lab)を求めた。蒸留水添加区の色差値をΔEpc、4.2%(w/v)酢酸水溶液添加区の色差値をΔEnC、①~③の各調製液添加区の色差値をΔE試料とし、以下の計算式(数1)に従って調製液の緑色保持率(%)を求めた。

#### 【0026】

$$\text{【数1】緑色保持率(%)} = [(\Delta E_{nC} - \Delta E_{\text{試料}}) / (\Delta E_{nC} - \Delta E_{pc})] \times 100$$

【0027】その結果、ミョウバン調製液の緑色保持率は5.5%、炭酸カルシウム調製液のそれは5.9%、炭酸カルシウム+ミョウバン調製液のそれは54.8%となり、炭酸カルシウムとミョウバンとが緑色保持効果において相乗的に働くことが明らかとなった。

#### 【0028】実施例2

市販乾燥ワカメ20gに蒸留水500mlを加えて5分間室温に放置し、水戻しワカメ220gを得た(水戻しワカメ)。市販穀物酢40g、みりん30g、上白糖10gを合せ、更に炭酸カルシウム又は炭酸ナトリウムを溶解し、pHが3.80になるように調整し、酸性調味料を得た。ここで、炭酸カルシウム使用区を酸性調味料①、炭酸ナトリウム使用区を酸性調味料②とする。また、炭酸塩無添加区を酸性調味料③とする。水戻しワカメ20g、小口切りきゅうり20g、千切りキャベツ50gを盛り合せたところに、上記各酸性調味料を各々30g振りかけサラダを作った後、1時間室温に放置し、30サラダの色を観察した。ここで、酸性調味料①、②又は③を使用したサラダを、各々サラダ①、②又は③とする。その結果、ワカメ、きゅうり、キャベツ共に、サラダ①はサラダ②及び③よりも鮮やかな緑色をしていた。酢酸とカルシウムを含む酸性調味料は、緑色植物性食品に対する変色作用が少なく、ワカメのテクスチャーにおいて良いことがわかった。また、サラダ①及び②は、③と比較して酢カドがとれて、味がマイルドになる傾向にあると官能評価された。

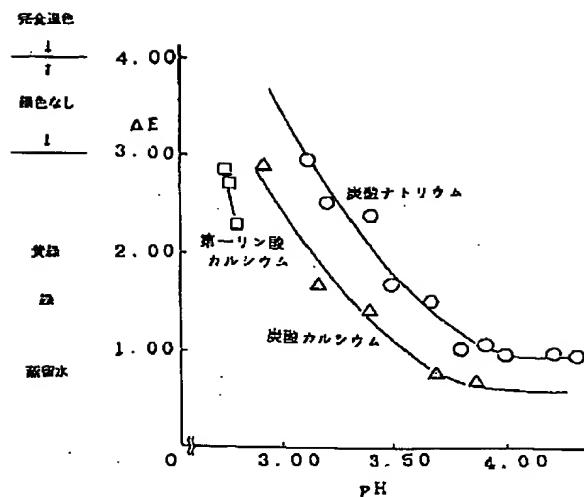
#### 【0029】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の酸性調味料は、緑色植物性食品に対して酸性下でも良好な緑色保持効果を持ち、使用すると素材の緑色が保持され見栄えがよく、テクスチャーも良好で、かつ風味の点でも優れた実用的価値の高い酸性調味料である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】各種塩における緑色保持とpHとの関係を示す図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 森田 日出男  
滋賀県大津市瀬田3丁目4番1号 寶酒造  
株式会社中央研究所内